

DOCKET NO. 0057-2209-0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:
Kouji HAMANO, et al.

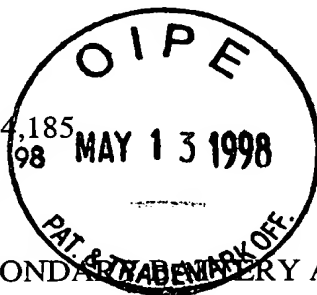
: GROUP: 3641

SERIAL NUMBER: 08/984,185

: EXAMINER:

FILED: December 3, 1997

FOR: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND METHOD OF FABRICATING
THEREOF



REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
JAPAN

APPLICATION NO:
8-324032

MONTH/DAY/YEAR
December 4, 1996

A Certified copy the corresponding Convention Application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220

(OSMMN 4/95)

John K. Pike, Ph.D.
Registration No. 41,253

RECEIVED
TECHNOLOGY CENTER 3600
98 MAY 15 PM 7:18

53 MAY 22 PM 10:03

08084,185

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 6 年 1 2 月 4 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 8 年特許願第 3 2 4 0 3 2 号

出 願 人

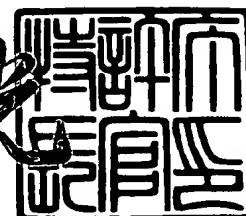
Applicant (s):

三菱電機株式会社

1 9 9 7 年 1 2 月 1 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平 0 9 - 3 1 0 5 1 4 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 AP501369

【提出日】 平成 8年12月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 浜野 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 吉田 育弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 塩田 久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 白神 昭

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 相原 茂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 村井 道雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

【氏名】 犬塚 隆之

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代表者】 北岡 ▲たかし▼

【代理人】

【識別番号】 100102439

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮田 金雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103894

【弁理士】

【氏名又は名称】 家入 健

【選任した代理人】

【識別番号】 100091029

【弁理士】

【氏名又は名称】 上田 守

【選任した代理人】

【識別番号】 100092462

【弁理士】

【氏名又は名称】 高瀬 彌平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011394

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9403587

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質層を正極集電体に接合してなる正極、負極活物質層を負極集電体に接合してなる負極、上記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ、上記正極活物質層及び上記負極活物質層と上記セパレータとを接合するとともに、上記電解液を保持し上記正極とセパレータと負極とを互いに電氣的に接続する多孔性の接着性樹脂層を備えたリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 電解液を保持する接着性樹脂層のイオン伝導抵抗率が上記電解液を保持するセパレータのイオン伝導抵抗率と同等以下である請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 正極活物質層とセパレータとの接合強度が上記正極活物質層と正極集電体との接合強度と同等以上で、かつ負極活物質層と上記セパレータとの接合強度が上記負極活物質層と負極集電体との接合強度と同等以上である請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 接着性樹脂層はフッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分とする混合物からなる請求項1ないし3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 フッ素系樹脂はポリフッ化ビニリデンからなる請求項4記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 正極活物質層を正極集電体に接合してなる正極と、負極活物質層を負極集電体に接合してなる負極との間に配置されるセパレータの両面に、フッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分として含む混合物をN-メチルピロリドンに分散させ調製した接着性樹脂溶液を付着させ、上記正極活物質層及び負極活物質層を貼り合わせた後、上記N-メチルピロリドンを蒸発させ、上記正極活物質層及び上記負極活物質層と上記セパレータとを接合する多孔性の接着性樹脂層を形成するリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電解液を保持するセパレータを挟んで正極および負極が対向してなるリチウムイオン二次電池に関するもので、詳しくは、正極および負極（電極）とセパレータとの電氣的接続を改良した薄型等の任意の形態をとりうる電池構造および該構造を形成する製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

携帯用電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きく、その実現のためには電池の性能向上が不可欠である。そのため、近年、この電池性能の向上を図るために、種々の電池の開発、改良が進められている。電池に期待されている特性の向上には、高電圧化、高エネルギー密度化、耐高負荷化、任意形状化、安全性の確保などがある。中でもリチウムイオン電池は、現有する電池の中で最も高電圧、高エネルギー密度、耐高負荷が実現できる二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池はその主要な構成要素として、正極、負極及び両電極間に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用化されているリチウムイオン二次電池においては、正極にはリチウム-コバルト複合酸化物などの活物質粉末を電子電導体粉末とバインダー樹脂とで混合してアルミニウム集電体に塗布して板状としたもの、負極には炭素系の活物質粉末をバインダー樹脂と混合し銅集電体に塗布して板状としたものが用いられている。またイオン伝導層にはポリエチレンやポリプロピレンなどの多孔質フィルムをリチウムイオンを含む非水系の溶媒で満たしたものが使用されている。

【0004】

例えば図7は、特開平8-83608号公報に開示された従来の円筒型リチウムイオン二次電池の構造を示す断面模式図である。図7において、1は負極端子を兼ねるステンレス製の外装缶、2はこの外装缶1内に収納された電極体で

あり、電極体2は正極3、セパレータ4および負極5を渦巻状に巻いた構造になっている。この電極体2は、正極3、セパレータ4および負極5の電氣的接続を維持するために外部からの圧力を電極面に与える必要がある。そのため電極体2を強固な金属缶に入れることで全ての面内の接触を保っている。また角形電池では短冊状の電極体を束ねて角型の金属缶に入れるなどの方法により、外部から力を加えて押さえつける方法が行われている。

【0005】

上述のように現在の市販のリチウムイオン二次電池においては、正極と負極を密着させる方法として、金属等でできた強固な外装缶を用いる方法がとられている。外装缶がなければ電極間が剥離し、電極間の電氣的な接続をイオン伝導層（セパレータ）を介して維持することが困難になり、電池特性が劣化してしまう。一方、この外装缶の電池全体に占める重量および体積が大きいため電池自身のエネルギー密度を低下させるだけでなく、外装缶自身が剛直であるために電池形状が限定されてしまい、任意の形状とするのが困難である。

【0006】

このような背景のもと、軽量化や薄型化を目指し、外装缶の不要なリチウムイオン二次電池の開発が進められている。外装缶の不要な電池の開発のポイントは、正極および負極とそれらに挟まれるイオン伝導層（セパレータ）との電氣的な接続を外部から力を加えることなく如何に維持するかということである。このような外力が不要な接合手段のひとつとして、樹脂などを用い電極とセパレータとを密着させる手法が提唱されている。

【0007】

例えば特開平5-159802号公報には、イオン伝導性の固体電解質層と正極及び負極を熱可塑性樹脂結着剤を用いて加熱により一体化する製造方法が示されている。この場合は電極と電解質層とを一体化することによって電極間を密着させているので、外部から力を加えずとも電極間の電氣的接続が維持され電池として動作する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従来のリチウムイオン二次電池は上記のように構成されており、電極とセパレータ間の密着性、電極間の電氣的接続を確保するために強固な外装缶を用いたものでは、発電部以外である外装缶の電池全体に占める体積や重量の割合が大きくなり、エネルギー密度の高い電池を作製するには不利であるという問題点があった。また、電極とイオン伝導体を接着性樹脂を介して密着させる方法が考えられているが、例えば固体電解質と電極を単純に接着性樹脂を介して密着させる場合、接着性樹脂層の抵抗が大きいために電池セル内部のイオン伝導抵抗が増大し、電池特性が低下してしまうという問題点があった。

【0009】

さらに、特開平5-159802号公報の例では電極と固体電解質が結着剤で接合されているが、電極と電解質の界面が結着剤で覆われるので、例えば液体電解質を利用した場合に比べてイオン伝導性の点で不利である。たとえ、イオン伝導性を有する結着剤を用いるにしても、液体電解質と同等以上のイオン伝導性を有する材料は一般に見出されておらず、液体電解質を用いた電池と同程度の電池性能を得ることは困難であるなどの問題点があった。

【0010】

本発明は、かかる課題を解決するために、本発明者らがセパレータと電極の好ましい接着方法に関し鋭意検討した結果なされたもので、強固な外装缶を使用せずとも、電極間のイオン伝導抵抗を増大させずに、電極とセパレータ間とを密着させることができ、高エネルギー密度化、薄型化が可能で、任意の形態をとりうる充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウムイオン二次電池の第1の構成は、正極活物質層を正極集電体に接合してなる正極、負極活物質層を負極集電体に接合してなる負極、上記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ、上記

正極活物質層及び上記負極活物質層と上記セパレータとを接合するとともに、上記電解液を保持し上記正極とセパレータと負極とを互いに電氣的に接続する多孔性の接着性樹脂層を備えたものである。

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池の第2の構成は、第1の構成において、電解液を保持する接着性樹脂層のイオン伝導抵抗率を上記電解液を保持するセパレータのイオン伝導抵抗率と同等以下にしたものである。

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池の第3の構成は、第1または第2の構成において、正極活物質層とセパレータとの接合強度を上記正極活物質層と正極集電体との接合強度と同等以上とし、かつ負極活物質層と上記セパレータとの接合強度を上記負極活物質層と負極集電体との接合強度と同等以上としたものである。

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池の第4の構成は、第1ないし第3の構成のいずれかにおいて、接着性樹脂層としてフッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分とする混合物を用いるものである。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池の第5の構成は、第4の構成において、フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデンを用いるものである。

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、正極活物質層を正極集電体に接合してなる正極と、負極活物質層を負極集電体に接合してなる負極との間に配置されるセパレータの両面に、フッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分として含む混合物をN-メチルピロリドンに分散させ調製した接着性樹脂溶液を付着させ、上記正極活物質層及び負極活物質層を貼り合わせた後、上記N-メチルピロリドンを蒸発させ、上記正極活物質層及び上記負極活物質層と上記セパレータとを接合する多孔性の接着性樹脂層を形成するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の実施の形態1のリチウムイオン二次電池の電池構造、即ち電極積層体の構造を示す断面模式図で、3は正極活物質層7を正極集電体6に接合してなる正極、5は負極活物質層9を負極集電体10に接合してなる負極、4は正極3と負極5間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ、11は正極活物質層7及び負極活物質層9とセパレータ4とを接合する多孔性の接着性樹脂層で、正極活物質層7及び負極活物質層9とセパレータ4とを連通する貫通孔12を多数有しており、この貫通孔に電解液が保持される。

電極層（即ち活物質層7、9）と電解質層となるセパレータ4相互を多孔性の接着性樹脂層11により接合しているので、電極とセパレータ間の密着強度を確保し、従来の電池では困難であった電極とセパレータ間の剥離抑制が可能となる。また、内部、即ち接着性樹脂層11に形成された電極とセパレータとの界面まで連通する貫通孔12に電解液が保持されることにより、電極－電解質界面の良好なイオン伝導性を確保でき、電極間のイオン伝導抵抗の低減を同時に図ることができる。電極内部の活物質中で起こるイオンの出入り量および対向する電極へのイオンの移動速度および移動量を従来の筐体を有するリチウムイオン電池程度にすることが可能となる。外力を加えずとも電極間の電氣的接続を維持できる。従って、電池構造を維持するための強固な外装缶が不要となり、電池の軽量化、薄型化が可能となり、任意の形態をとり得るとともに、電解液を用いた電池と同程度の優れた充放電特性、電池性能が得られる。

【0018】

また、電解液を保持する接着性樹脂層11のイオン伝導抵抗率を電解液を保持するセパレータ4のイオン伝導抵抗率と同等以下にすることにより、この接着性樹脂層11により充放電特性を劣化させることがない。電池としての充放電特性を従来電池レベルに維持することが可能となる。

接着性樹脂層11のイオン伝導抵抗率は、主にその空孔率、厚みを変えることにより調整できる。空孔率は例えば接着性樹脂層を形成する接着性樹脂溶液中のN-メチルピロリドンに対する接着性樹脂の量により調整できる。

【0019】

また、正極活物質層とセパレータとの接合強度を上記正極活物質層と正極集電体との接合強度と同等以上とし、かつ負極活物質層と上記セパレータとの接合強度を上記負極活物質層と負極集電体との接合強度と同等以上とする、即ち、接着強度が、電極内部における活物質層と集電体を接着して一体化している強度に比べて同等以上にすることも好ましい。電池形成後に剥離試験を行ったところ、電極とセパレータ間の接着強度が十分に大きい場合には、電極とセパレータ間の剥離よりも電極の破壊（活物質層と集電体の剥離）の方が優先的に起こることが確認された。この接合強度は例えば接着性樹脂層の厚み、接着性樹脂の選択により調整できる。

【0020】

接着性樹脂層11、活物質層とセパレータの接着に用いられる接着性樹脂としては、電解液には溶解せず電池内部で電気化学反応を起こさず、多孔質膜になるもの、フッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分とする混合物が用いられる。具体的にはフッ化ビニリデン、4-フッ化エチレンなどのフッ素分子を分子構造内に有する重合体、あるいはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどとの混合物などが使用可能である。特にフッ素系樹脂のポリフッ化ビニリデンが適当である。

【0021】

上記のように構成されたりチウムイオン二次電池は、セパレータ4の両面に、フッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分として含む混合物をN-メチルピロリドンに分散させ調製した接着性樹脂溶液を付着させ、正極活物質層7及び負極活物質層9を貼り合わせた後、N-メチルピロリドンを蒸発させて、正極活物質層7及び負極活物質層9とセパレータ4とを接合する多孔性の接着性樹脂層11を形成することにより製造される。

【0022】

本発明に供される活物質としては、正極においては例えば、リチウムと、コバルト、ニッケル、またはマンガン等の遷移金属との複合酸化物、カルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物や各種の添加元素を有するものが用いられ、負

極においては易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、ポリアセン、ポリアセチレンなどの炭素系化合物、ピレン、ペリレンなどのアセン構造を含む芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられるが、電池動作の主体となるリチウムイオンを吸蔵、放出できる物質ならば使用可能である。また、これらの活物質は粒子状のものが用いられ、粒径としては、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ のものが使用可能であり、特に好ましくは $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ のものである。

【0023】

また、活物質を電極板化するために用いられるバインダー樹脂としては、電解液に溶解せず電極積層体内部で電気化学反応を起こさないものであれば使用可能である。具体的にはフッ化ビニリデン、フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシドなどの単独重合体または共重合体、エチレンプロピレンジアミンゴムなどが使用可能である。

【0024】

また、集電体は電池内で安定な金属であれば使用可能であるが、正極ではアルミニウム、負極では銅が好ましく用いられる。集電体の形状としては箔状、網状、エキスパンドメタル等が使用可能であるが、網状やエキスパンドメタルなどの空隙面積の大きいものが接着後の電解液保持を容易にする点から好ましい。

【0025】

また、集電体と電極の接着に用いられる接着性樹脂は、電極とセパレータの接着に用いられる接着性樹脂と同様、電解液には溶解せず電池内部で電気化学反応を起こさず、多孔質膜になるものが用いられる。具体的にはフッ化ビニリデン、4-フッ化エチレンなどのフッ素分子を分子構造内に有する重合体、あるいはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどとの混合物などが使用可能である。

【0026】

また、セパレータは電子絶縁性の多孔質膜、網、不織布等、十分な強度を有するものであればどのようなものでも使用可能である。材質は特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレンが接着性および安全性の観点から望ましい。

【0027】

また、イオン伝導体として用いる電解液に供する溶剤、電解質塩としては、従来の電池に使用されている非水系の溶剤及びリチウムを含有する電解質塩が使用可能である。具体的にはジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルなどのエステル系溶剤の単独液、及び前述の同一溶剤同士あるいは異種溶剤からなる2種の混合液が使用可能である。また電解液に供する電解質塩は、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などが使用可能である。

【0028】

また、接着性樹脂を塗布する手段としては、バーコータを用いる方法、スプレーガンを用いる方法、浸漬法が用いられる。

例えばバーコータを用いる方法は、図2の説明図に示すように、移動するセパレータ材13に接着性樹脂を線状に滴下した後、滴下樹脂をバーコーター15で圧延することにより、接着性樹脂をセパレータ材の片面全面に均一に塗布し、さらに片側を塗布した後にセパレータ材を180度捻り、未塗布面にも同様の方法で接着性樹脂を塗布するものである。これにより、セパレータに接着性樹脂を短時間で大量に均一に塗着することができる。なお、14は接着性樹脂滴下口、16は支持ロール、17はセパレータロールである。

【0029】

スプレーガンを用いる方法は図3の説明図に示すように、接着性樹脂溶液または液状の接着性樹脂をスプレーガン18に充填した後、セパレータ材13に接着性樹脂溶液または液状の接着性樹脂を噴霧することによりセパレータ材13上に接着性樹脂を付着させるものである。このスプレーガン18を少なくとも1台以上セパレータ材13の両面に配置し、セパレータ材13を移動させながら接着性樹脂溶液を連続的に噴霧することにより、セパレータ両面に連続的に接着性樹脂を塗布することができる。バーコータ法と同様、セパレータに接着性樹脂を短時間で大量に塗着することができる。

【0030】

また、浸漬法はセパレータを接着性樹脂の乳化溶液に浸漬させた後に引き上げるることにより接着性樹脂をセパレータ両面に塗布する塗布方法である。即ち、図4に示すようにセパレータ材13全体を接着性樹脂の乳化溶液（以下、乳液状接着性樹脂と記す）21に浸漬させた後、余剰液除去ロール24で挟み込んで余分な乳液状接着性樹脂21を除去しながら引き上げるることにより、セパレータ全面に接着性樹脂を塗布するものである。22は支持ロールである。浸漬法を用いることにより、塗布工程を簡素化でき、短時間に大量に接着性樹脂を塗布することができる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例を示し本発明を説明するが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。

実施例1.

まず、正極の作製について説明する。

LiCoO_2 を87重量部、黒鉛粉を8重量部、ポリフッ化ビニリデンを5重量部をN-メチルピロリドンに分散させることにより調整した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ $300\mu\text{m}$ に塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に正極集電体となる厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ $300\mu\text{m}$ に調整した正極活物質ペーストを塗布した。これを 60°C の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にした。この作製した積層体をロールの隙間を $550\mu\text{m}$ に調整した回転ロールを用い軽く圧延して積層体を密着させて正極を作製した。

この正極を電解液に浸漬させた後に正極活物質層と正極集電体との剥離強度を測定したところ、 $20\sim 25\text{g/cm}$ の値を示した。

【0032】

次に負極の作製について説明する。

メソフェーズマイクロピーズカーボン（商品名：大阪ガス製）を95重量部、ポリフッ化ビニリデンを5重量部をN-メチルピロリドン（NMPと略記する）

に分散して作製した負極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ300 μm に塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に、負極集電体となる厚さ20 μm の銅網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ300 μm に調整した負極活物質ペーストを塗布した。これを60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にした。この作製した積層体をロールの隙間を550 μm に調整した回転ロールを用い軽く圧延して積層体を密着させて負極を作製した。

この負極を電解液に浸漬させた後に負極活物質層部と負極集電体との剥離強度を測定したところ、10～15 g/cmの値を示した。

【0033】

電極積層体の作製について説明する。

まず、ポリフッ化ビニリデンを5重量部、N-メチルピロリドン（以下NMPと略記する）を95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着性樹脂溶液を作製した。

次いでセパレータとして用いるセパレータ材の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製商品名 セルガード#2400）の両面に上記のように調製した接着性樹脂溶液を塗布した。

【0034】

接着性樹脂の塗布は図2に示すバーコータ法により行った。

ロール状に束ねられたセパレータ材13、幅12 cm、厚さ25 μm の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製 セルガード#2400）を取り出し、その片面にセパレータ材取り出し方向と直交方向の線上に接着性樹脂溶液を滴下した。セパレータ材13の移動と同時に 直径0.5 mmのフィラメントを直径1 cmの管に細密に巻き付けたバーコータ15を回転させることにより、この線上に滴下した接着性樹脂溶液をセパレータ材14全面に均一に塗布することができた。なお、接着性樹脂の塗布量は、接着性樹脂溶液の滴下量を変えることにより調節ができる。

その後、接着性樹脂溶液が乾燥する前に正極および負極をセパレータを挟んで対向するようそれぞれ密着させ、貼り合わせ、貼りあわせた電極積層体を60℃の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させることにより電極積層体を作製した。NMPが接着性樹脂層から蒸発することにより正極、負極とセパレータとを連

通する貫通孔を有する多孔性の接着性樹脂層となる。

続いてこの電極積層体に炭酸エチレンと炭酸ジエチルを溶媒とし、 LiPF_6 を溶質とする電解液を注入した。この段階で正極活物質層とセパレータ、負極活物質層とセパレータの剥離強度を測定したところ、その強度はそれぞれ $25 \sim 30 \text{ g/cm}$ 、 $15 \sim 20 \text{ g/cm}$ であった。この電解液注入後の電極積層体をアルミラミネートフィルムでパックし、熱融着して封口処理を行うことにより、リチウムイオン電池が完成した。

【0035】

図5はこの発明の実施の形態1のリチウムイオン二次電池を示す断面模式図である。26は外装のアルミラミネートパック、8は外装アルミラミネートパックに封入された電極積層体である。電極積層体8は正極3、セパレータ4、負極5から構成されている。接着性樹脂層11は正極3とセパレータ4との間および負極5とセパレータ4との間にあり、正極3および負極5とセパレータ4とを緊密に接合している。接着性樹脂層11内部の貫通孔12および電極活物質層中の空孔およびセパレータ中の空孔には電解液が保持されている。

【0036】

以上のように、このリチウムイオン二次電池では接着性樹脂層11により正極3とセパレータ4および負極5とセパレータ4が密着されるとともに、接着性樹脂層11には電極3、5とセパレータ4間を連通する貫通孔12が多数形成されており、この貫通孔12に電解液が保持されることにより良好なイオン伝導性が確保されるので、外部からの加圧を必要としない、即ち強固な外装缶を必要としない、薄型、軽量で、充放電特性に優れた電池が得られた。

【0037】

図6の特性図は、接着性樹脂溶液における接着性樹脂の量をNMPに対して5重量部、7重量部、10重量部と変え接着性樹脂層を形成した場合の電池の内部抵抗を示したものである。5重量部と7重量部の間で抵抗が急激に増大することがわかる。接着性樹脂層11の厚さは接着性樹脂溶液中の接着性樹脂の量に比例していることから、電解液の保持率や接着性樹脂層11中の電解液の分布状態がこの領域で急激に変化するために抵抗が急上昇したと考えられる。なお5重量部

における抵抗値は、接着性樹脂層 11 を設けずに電極 3, 5 とセパレータ 4 間に十分な面圧をかけて測定した抵抗値とほぼ同じであった。

【0038】

実施例 2.

実施例 1 に示した接着性樹脂層 11 の作製において、ポリフッ化ビニリデンの代わりに下記記載の化合物を同一組成比率で N-メチルピロリドンと混合することにより、粘性のある接着性樹脂溶液を作製した。

ポリテトラフルオロエチレン

フッ化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体

ポリフッ化ビニリデンとポリアクリロニトリルの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキシドの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンテレフタレート混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリメタクリル酸メチルの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリスチレンの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリプロピレンの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンの混合物

【0039】

これらの接着性樹脂溶液を用い、上記実施例 1 と同様の方法で電極積層体 8 を作製した。この積層体 8 において、正極活物質層とセパレータ、負極活物質層とセパレータの剥離強度を測定したところ、その強度はそれぞれ 25~70 g/cm、15~70 g/cm の範囲に収束した。さらに上記実施例 1 と同様の方法で電解液を保持し、アルミラミネートフィルムでパックして封口処理することにより、リチウムイオン二次電池を作製した。上記実施例 1 と同様、薄型、軽量で、充放電特性に優れた電池が得られた。

【0040】

なお、上記実施例ではバーコータ法により接着性樹脂溶液を塗布する場合について示したが、スプレーガンにより接着性樹脂溶液を塗布するようにしても良い。

図 3 に示すようにロール状に束ねられたセパレータ材、幅 1.2 cm 厚さ 25 μ m

の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製 セルガード#2400）を取り出し、接着性樹脂溶液を充填したスプレーガンを用いて接着性樹脂溶液をセパレータに噴霧した。噴霧によりセパレータ材の両面に均一に接着性樹脂溶液を塗布することができた。また接着性樹脂溶液の塗布量は噴霧量を変えることにより調節ができた。

【0041】

また、浸漬法により接着性樹脂溶液を付着するようにしても良い。

ロール状に束ねられたセパレータ材、幅12cm厚さ25 μ mの多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製 セルガード#2400）を取り出した後、上記実施例1、2で示した接着性樹脂溶液とヘキサンとを重量比1：1で混合した溶液中に浸漬させた。この溶液は乳液状態になっている。次に余剰液除去ロールでセパレータ材を挟み込んで余分な液を除去した後に空気を吹き付けてヘキサンのみを蒸発させると、セパレータ両面に均一に接着性樹脂層が付着していることが確認された。

【0042】

【発明の効果】

本発明のリチウムイオン二次電池の第1の構成においては、正極活物質層を正極集電体に接合してなる正極、負極活物質層を負極集電体に接合してなる負極、上記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ、上記正極活物質層及び上記負極活物質層と上記セパレータとを接合するとともに、上記電解液を保持させて上記正極とセパレータと負極とを互いに電氣的に接続する多孔性の接着性樹脂層を備えているので、接着性樹脂層により電極とセパレータ間を密着させることができ、しかも電極とセパレータ間を連通する接着性樹脂層の貫通孔に液体電解液が保持されることにより、電極－電解質界面の良好なイオン伝導性を確保できるので、高エネルギー密度化、薄型化が可能で任意の形態をとりうる充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる効果がある。

【0043】

本発明のリチウムイオン二次電池の第2の構成においては、第1の構成におい

て、電解液を保持する接着性樹脂層のイオン伝導抵抗率を上記電解液を保持するセパレータのイオン伝導抵抗率と同等以下にしたので、充放電特性を劣化させることがなく、優れた充放電特性を維持する。

【0044】

本発明のリチウムイオン二次電池の第3の構成においては、第1または第2の構成において、正極活物質層とセパレータとの接合強度を上記正極活物質層と正極集電体との接合強度と同等以上とし、かつ負極活物質層と上記セパレータとの接合強度を上記負極活物質層と負極集電体との接合強度と同等以上としたので、電極とセパレータ間の剥離よりも電極の破壊の方が優先的に起こる。接着性樹脂層により電極とセパレータを十分強固に密着させることができる。電極間の電氣的接続を十二分に維持できる。

【0045】

本発明のリチウムイオン二次電池の第4の構成においては、第1ないし第3の構成のいずれかにおいて、接着性樹脂層としてフッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分とする混合物を用いることにより、上述した優れた特性のリチウムイオン二次電池が得られる。

【0046】

本発明のリチウムイオン二次電池の第5の構成においては、第4の構成において、フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデンを用いることにより、より優れた特性のリチウムイオン二次電池が得られる。

【0047】

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法においては、正極活物質層を正極集電体に接合してなる正極と、負極活物質層を負極集電体に接合してなる負極との間に配置されるセパレータの両面に、フッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分として含む混合物をN-メチルピロリドンに分散させ調製した接着性樹脂溶液を付着させ、上記正極活物質層及び負極活物質層を貼り合わせた後、上記N-メチルピロリドンを蒸発させ、上記正極活物質層及び上記負極活物質層と上記セパレータとを接合する多孔性の接着性樹脂層を形成することにより、高エネルギー密度化、薄型化が可能で任意の形態をとりうる充放電特性に優れたリチウムイ

オン二次電池が、簡便に、作業性良く得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態 1 に係るリチウムイオン二次電池の電池構造、電極積層体を示す断面模式図である。

【図 2】 本発明の実施の形態に係るバーコート法による接着性樹脂溶液塗付方法を示す説明図である。

【図 3】 本発明の実施の形態に係るスプレーガンによる接着性樹脂溶液塗付方法を示す説明図である。

【図 4】 本発明の実施の形態に係る浸漬法による接着性樹脂溶液塗付方法を示す説明図である。

【図 5】 本発明の実施の形態 1 に係るリチウムイオン二次電池を示す断面模式図である。

【図 6】 本発明の実施の形態 1 に係る接着性樹脂層の形成時における接着性樹脂溶液中の接着性樹脂の量と内部抵抗との関係を示す特性図である。

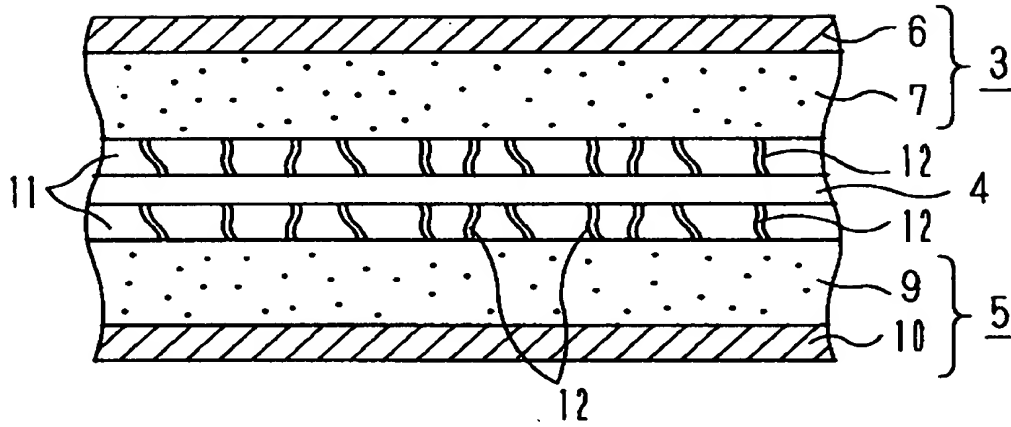
【図 7】 従来のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

3 正極、4 セパレータ、5 負極、6 正極集電体、7 正極活物質層、
9 負極活物質層、10 負極集電体、11 接着性樹脂層、12 貫通孔。

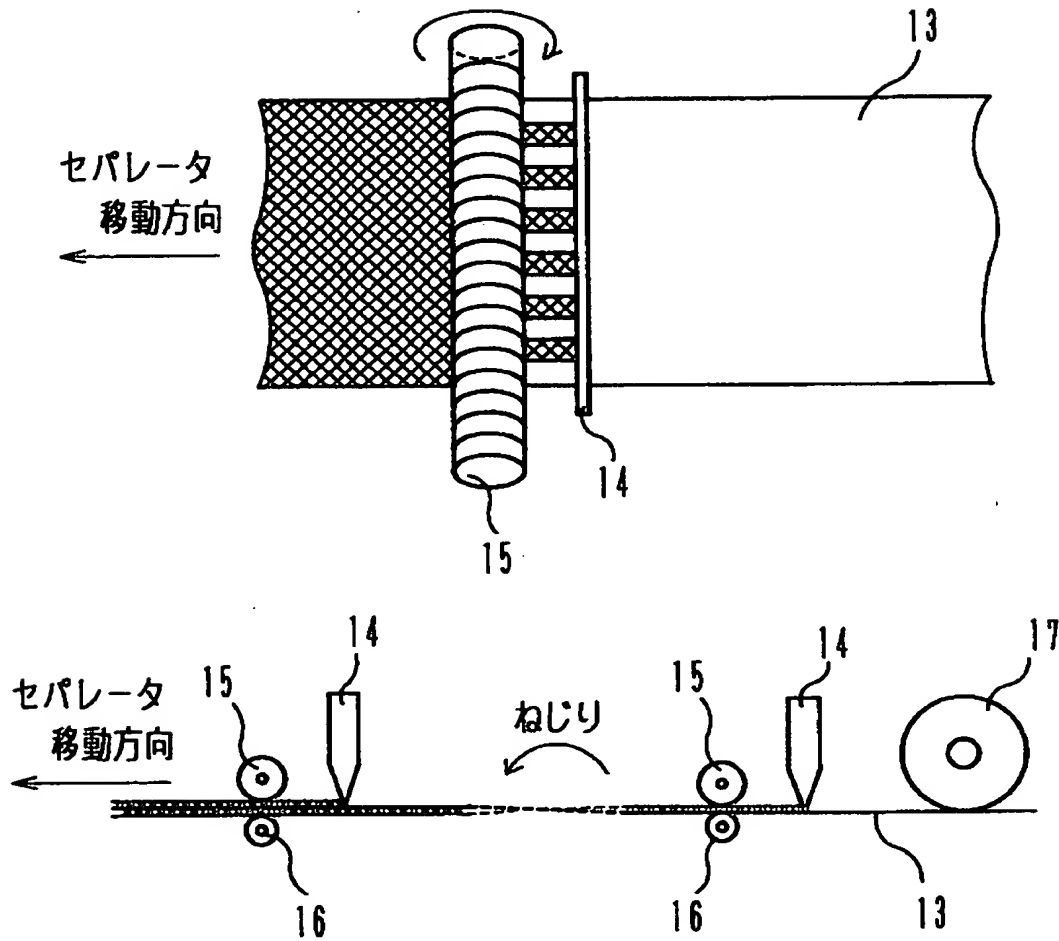
【書類名】 図面

【図1】



- | | |
|------------|-------------|
| 3 : 正極 | 9 : 負極活物質層 |
| 4 : セパレータ | 10 : 負極集電体 |
| 5 : 負極 | 11 : 接着性樹脂層 |
| 6 : 正極集電体 | 12 : 貫通孔 |
| 7 : 正極活物質層 | |

【図2】



13: セパレータ材

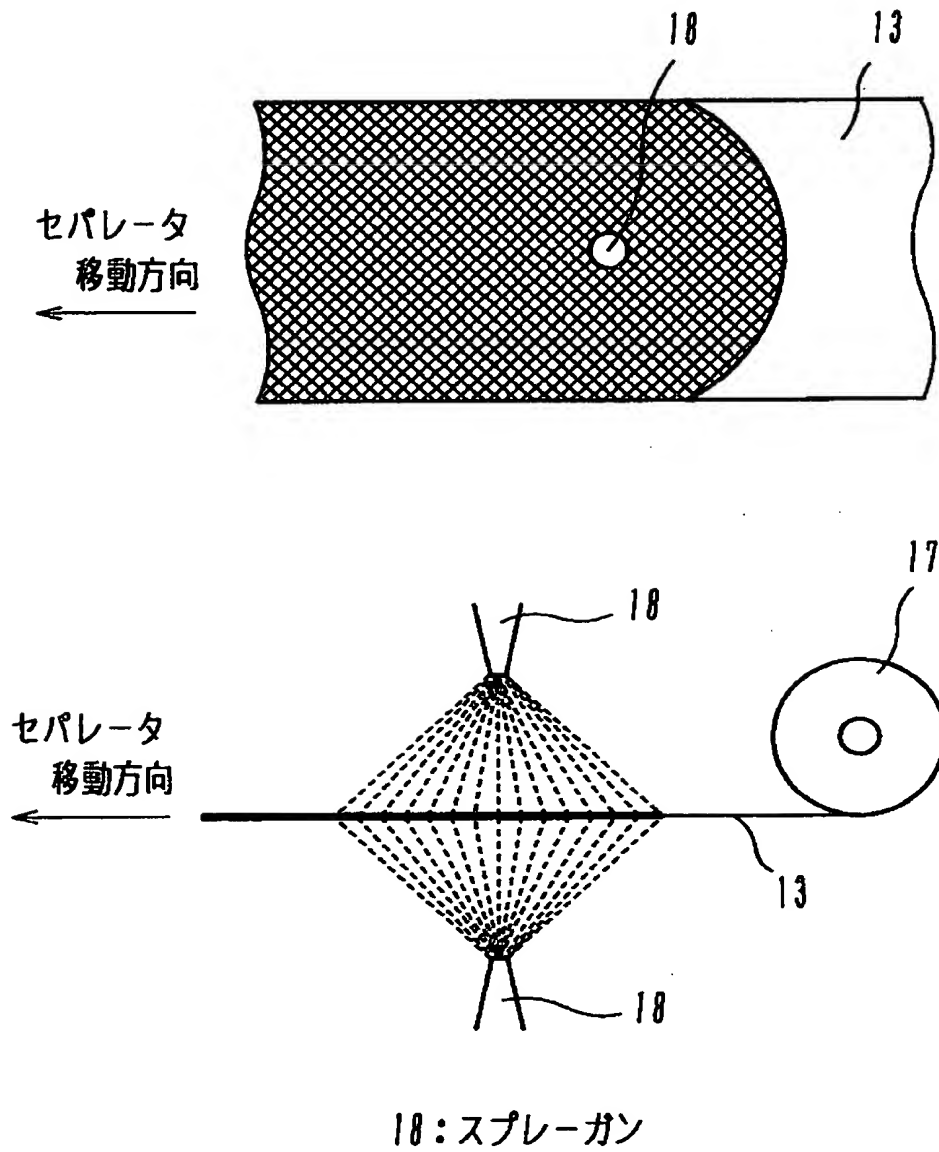
14: 接着性樹脂滴下口

15: パーコータ

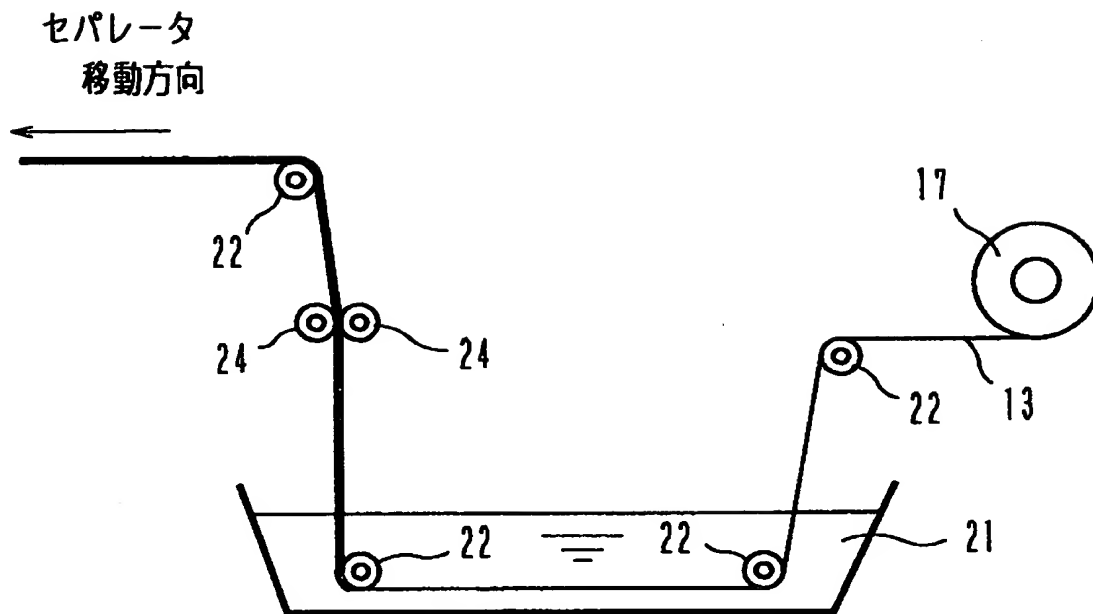
16: 支持ロール

17: セパレータロール

【図3】

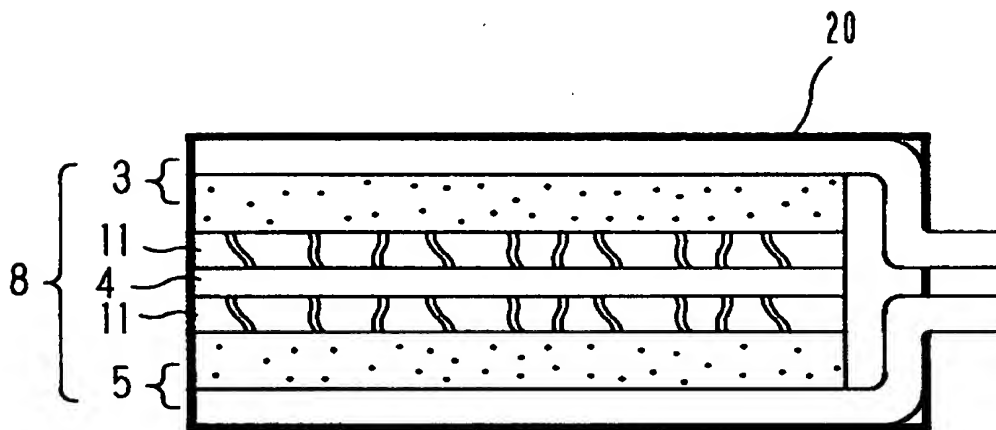


【図4】



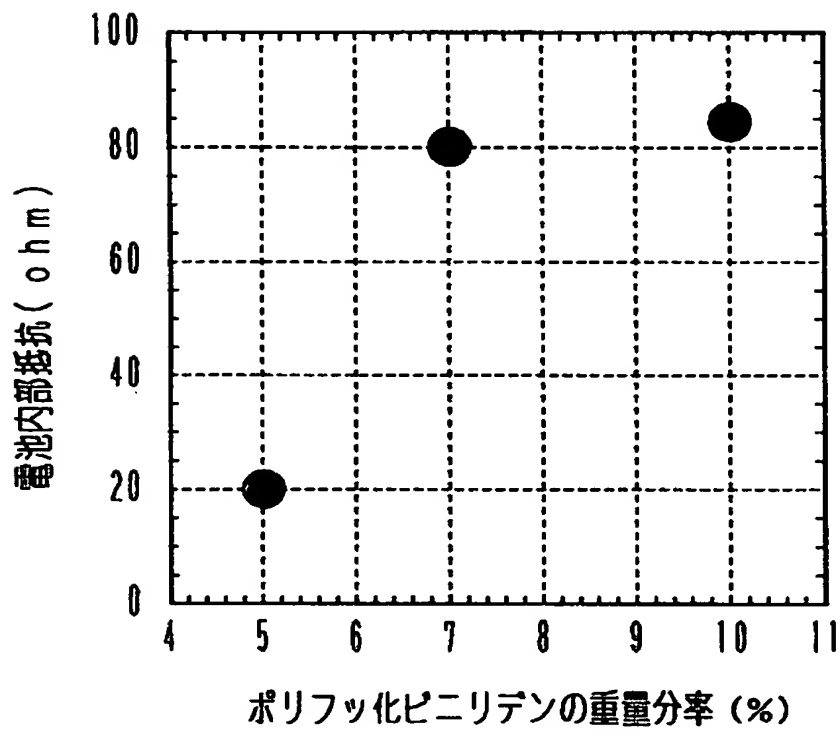
- 21：乳液状接着性樹脂
- 22：支持ロール
- 24：余剰液除去ロール

【図5】

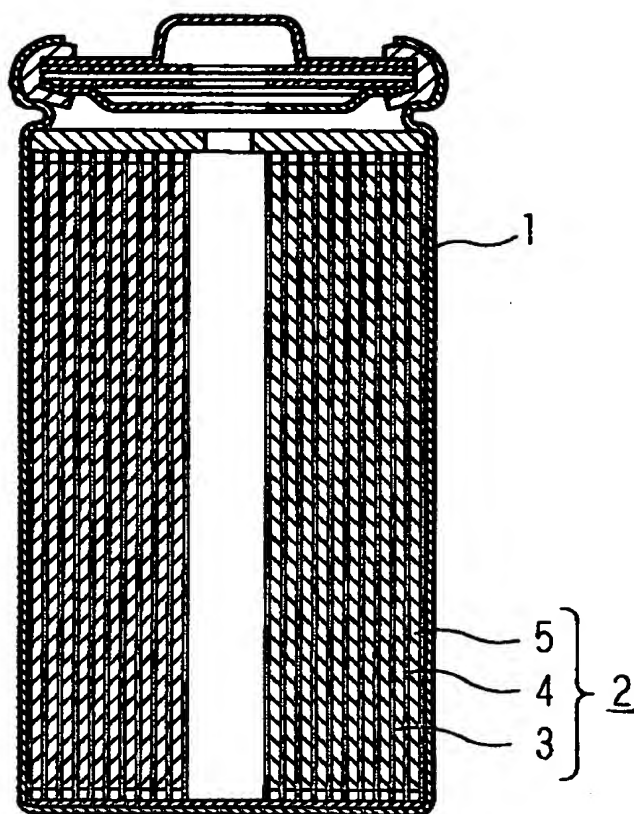


- 3 : 正極
- 4 : セパレータ
- 5 : 負極
- 8 : 電極積層体
- 11 : 接着性樹脂層
- 20 : アルミラミネートフィルム

【図6】



【図7】



- 1 : 外装缶
- 2 : 電極体
- 3 : 正極
- 4 : セパレータ
- 5 : 負極

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強固な外装缶を使用せず電極間の電氣的接続が維持でき、高エネルギー密度化、薄型化が可能な充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を得る。

【解決手段】 正極活物質層 7 を正極集電体 6 に接合してなる正極 3 と、負極活物質層 9 を負極集電体 10 に接合してなる負極 5 と、両電極間に配置されるリチウムイオンを含む電解液を含浸するセパレータ 4 とを、正極活物質層 7 及び負極活物質層 9 とセパレータ 4 とを多孔性の接着性樹脂層 11 で接合することにより密着させるとともに、接着性樹脂層 11 に形成された正極活物質層 7 及び負極活物質層 9 とセパレータ 4 とを連通する貫通孔 12 に電解液を保持させる。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000006013
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
【氏名又は名称】 三菱電機株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100102439
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
【氏名又は名称】 宮田 金雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100103894
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
【氏名又は名称】 家入 健
【選任した代理人】
【識別番号】 100091029
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
【氏名又は名称】 上田 守
【選任した代理人】
【識別番号】 100092462
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社内
【氏名又は名称】 高瀬 彌平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006013]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

氏 名 三菱電機株式会社